

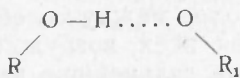
ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР Е. Ф. ГРОСС и В. И. ВАЛЬКОВ

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

МАЛЫЕ ЧАСТОТЫ В СПЕКТРЕ РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛА ЛЬДА

В предыдущих наших работах ⁽¹⁻³⁾ мы сообщали о группе малых частот в области около 200 см^{-1} , обнаруженных нами в спектрах комбинационного рассеяния ряда кристаллов. Этот спектр частот был истолкован нами как колебательный спектр самой водородной связи. Опыт показывает, что группа линий, которая, по нашему мнению, вызывается водородной связью, всегда лежит в одной и той же области спектра около 200 см^{-1} . Колебательный спектр водородной связи обладает свойством характеристичности, что подтверждается и расчетами Б. И. Степанова. Таким образом, на частоту колебаний атомов кислорода



принадлежащих различным молекулам, соединенным водородной связью, массы R и R_1 молекул мало влияют.

Частоты колебательного спектра водородной связи должны зависеть от коэффициента квазиупругой силы f водородной связи, которая может несколько варьировать от вещества к веществу. Известно, что расстояния между атомами кислорода, соединенными водородной связью, бывают различны у различных веществ. В одном и том же кристалле могут иметь место несколько типов водородных связей с различными расстояниями $\text{O} \cdots \text{O}$ ⁽⁴⁾. Различие в расстояниях должно с необходимостью привести к различию в квазиупругих силах f водородной связи, а следовательно, к различию в частотах колебательного спектра. Таким образом, колебательный спектр водородной связи должен несколько зависеть от структуры молекулы и кристалла. Небольшие изменения в частотах линий колебательного спектра водородной связи, наблюдаемые на опыте ⁽²⁾ при переходе от кристалла одного вещества к другому, мы полагаем, и вызываются некоторым различием водородных связей в этих веществах.

Мы полагаем, вряд ли можно сомневаться в том, что группа линий в спектре комбинационного рассеяния вещества с водородной связью, расположенная в области около 200 см^{-1} , вызывается колебаниями водородной связи. Чтобы объяснить совокупность последовательных линий уменьшающейся частоты, как это наблюдается на опыте, нам казалось естественным толкование ее как колебательного спектра водородной связи в том смысле, как это изложено нами в одном из наших прежних сообщений ⁽²⁾.

Однако распределение интенсивностей линий этого спектра не укладывается в рамки приведенного объяснения. Как легко видеть

на рис. 3 нашего предыдущего сообщения ⁽²⁾, интенсивности последовательных линий колебательного спектра водородной связи будут определяться числами вибраторов в возбужденных состояниях, которые будут убывать в соответствии с множителем $e^{-E/kT}$, где E — энергия возбуждения. При этом, конечно, предполагается, что вероятности переходов от одного колебательного уровня к другому одинаковы для всех возбужденных состояний.

На опыте для исследованных нами кристаллов действительно наблюдается некоторая последовательность в интенсивностях линий, качественно похожая на ожидаемую теоретически. Наиболее интенсивной, в основном, является линия, наиболее удаленная от линии Рэлея, т. е. линия с большей частотой, как и должно быть для основного колебательного кванта. Интенсивности следующих линий по мере уменьшения частоты (т. е. приближения к линии Рэлея) постепенно убывают. Эту последовательность в интенсивностях можно видеть на рис. 2, представляющем микрофотограмму спектра малых частот муравьиной кислоты в нашем сообщении ⁽³⁾. Три наиболее удаленные от линии Рэлея частоты колебательного спектра водородной связи у этого кристалла, хорошо выраженные на микрофотограмме, качественно следуют вышеупомянутой закономерности. Однако количественные оценки отношения интенсивностей последовательности этих линий, сделанные нами для кристаллов муравьиной кислоты и гипса, не дают того показательного закона, который следует из распределения Больцмана. Таким образом, интенсивности линий не укладываются в схему, приведенную выше. Быть может, причины отступлений здесь от ожидаемой закономерности в интенсивностях заключаются в том, что, при огромной агармоничности водородной связи, вероятности переходов между колебательными уровнями нельзя считать одинаковыми для всех возбужденных состояний. Ответить на этот вопрос могут лишь дальнейшие наши исследования, в частности, исследования температурной зависимости интенсивности линий колебательного спектра, в особенности при низких температурах. Эти исследования должны показать, оправдывается ли схема, предложенная нами, для объяснения совокупности линий спектра водородной связи, или от нее нужно отказаться и искать толкование наблюдаемых на опыте явлений в какой-то иной схеме энергетических уровней кристалла, связанных с водородной связью. Не имея еще возможности провести эти исследования, мы полагаем, что еще один опыт очень существен для всей проблемы колебательного спектра водородной связи. Это опыт с водой.

В самом деле, если толкование экспериментальных фактов, наблюдаемых в ряде кристаллов и изложенных выше, правильно, т. е. ряд линий в спектре рассеяния в области около 200 см^{-1} действительно связан с колебаниями самой водородной связи, мы должны с необходимостью ожидать существования того же рода линий прежде всего в спектре комбинационного рассеяния льда.

Спектры рассеяния как воды, так и льда были исследованы очень обстоятельно и тщательно многочисленными исследователями ⁽⁴⁾ и др.). Однако в литературе мы не нашли каких-либо указаний на существование группы линий в области малых частот, которые мы могли бы отождествить со спектром линий, наблюдаемых нами в других кристаллах и описанных выше.

Ввиду важности опытов с водой для нашей проблемы мы приняли тщательные исследования спектра комбинационного рассеяния льда в области малых частот.

Кристалл льда для наших опытов был выращен искусственно в стеклянной трубке с диаметром 30 мм. Свет ртутной лампы концен-

трировался на кристалл льда сбоку с помощью конденсатора, и рассеянный свет наблюдался вдоль оси трубки с кристаллом. Во время опыта температура льда поддерживалась около -4° . При экспозиции 100 час. нам удалось получить отчетливую спектрограмму света, рассеянного льдом. В области малых частот у льда мы обнаружили новые частоты, неизвестные до сих пор. Эти частоты расположены в области от 300 до 160 см^{-1} и образуют последовательность линий, аналогичную совокупности линий в области 200 см^{-1} , наблюдавшуюся нами у других кристаллов. В табл. 1 приведены наблюдаемые нами частоты спектра рассеяния льда.

Частота 212 см^{-1} , уже известная из других исследований, наблюдалась на нашей спектрограмме с большой интенсивностью. Интенсивность новых, обнаруженных нами, линий заметно меньше, чем интенсивность частоты 212 см^{-1} . Возможно, что происхождение новых линий иное, чем частоты 212 см^{-1} , и что совокупность новых линий в области от 300 до 160 см^{-1} просто случайно накладывается в спектре на частоту 212 см^{-1} , не связанную с новыми линиями общей причиной возникновения.

Новые частоты льда очень размыты, неотчетливы в спектре и с трудом разрешаются спектрографом. Быть может, это обстоятельство стоит в связи с тем, что лед изучался при температуре (-4°), близкой к плавлению. Не исключена возможность, что в области от 300 до 160 см^{-1} имеются еще частоты, с трудом различимые намеки на которые можно обнаружить на спектрограмме. Мы не обнаружили на наших спектрограммах частоты 60 см^{-1} , которая упоминается в работах некоторых авторов.

Полученный результат с кристаллом льда мы рассматриваем как подтверждение нашей точки зрения, изложенной выше, и обнаруженную совокупность новых частот в спектре рассеяния льда мы рассматриваем как колебательный спектр водородной связи в кристалле льда.

Из данных табл. 1, пользуясь значениями Δ , характеризующими ангармоничность водородной связи, можно оценить энергию диссоциации D водородной связи для льда. Оценка эта может быть произведена, конечно, лишь приближенно, по известной формуле для двухатомной молекулы:

$$D = \frac{(\omega_{0-1} + \Delta)^2}{2\Delta}, \quad (1)$$

где ω_{0-1} — частота основного колебательного кванта водородной связи. В этой форме $\Delta = \text{const}$, т. е. ангармоничность предполагается малой. Так как для водородной связи ангармоничность очень велика и Δ не есть постоянная величина (см. табл. 1), то, принимая во внимание оценочный характер подсчета энергии диссоциации по формуле (1), мы принимали для Δ значение, среднее из значений, приведенных в табл. 1 для кристалла льда. Для более строгого расчета нужно было бы определить D по иной формуле с учетом кубического члена ангармоничности, который не принимается во внимание при выводе формулы (1).

При этих условиях для энергии диссоциации D водородной связи для льда из данных табл. 1 получается значение

$$D = 7,1 \text{ ккал/моль.}$$

Таблица 1

$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\Delta, \text{ см}^{-1}$
299	27
272	20
252	20
232	20
212	19
193	16
177	

Это значение достаточно хорошо согласуется с вычислениями энергии водородной связи у льда, выполненными в последнее время ⁽⁶⁾, которые дают для D значение:

$$D = 6,4 \pm 0,5 \text{ ккал / моль.}$$

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова

Поступило
18 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков, ДАН, 67, 619 (1949). ² Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков, ДАН, 68, 473 (1949). ³ Е. Ф. Гросс и В. И. Вальков, ДАН, 68, 1013 (1949). ⁴ Е. А. Шугам, Усп. хим., 19, 157 (1950). ⁵ Bolla, Nuovo Cimento, 10, 101 (1933); Ananthakrishnan, Proc. Ind. Acad. Sci., A 2, 291 (1935); Magat, Journ. de phys. et le radium, 5, 347 (1934); 6, 179 (1935); Hibben, Chem. Rev., 13, 345 (1933); Journ. Chem. Phys., 5, 166 (1937); Rasetti, Nuovo Cimento, 9, 72 (1932); Cross, Leighton and Burnham, JACS, 59, 1134 (1937); Narayanaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci., 27, 311 (1948). ⁶ A. W. Searcy, Journ. Chem. Phys., 17, 210 (1949).